

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-129238

⑬ Int. Cl. 5

C 08 J 9/26  
// C 08 L 23:02

識別記号

府内整理番号

CES

8517-4F

⑭ 公開 平成2年(1990)5月17日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全9頁)

⑮ 発明の名称 多層、微孔質ポリオレフインシート物質およびその製造方法

⑯ 特願 平1-177869

⑰ 出願 平1(1989)7月10日

優先権主張 ②1988年10月14日③米国(US)④257949

⑮ 発明者 ジェームス スチーブン ムロジンスキーアメリカ合衆国ミネソタ州 セント ポール, 3エム センター(番地なし)

⑮ 出願人 ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャーリング カンパニー アメリカ合衆国ミネソタ州セント ポール, 3エム センター(番地なし)

⑮ 代理人 弁理士 浅村 鑑 外2名

明 前 素

1. 発明の名称

多層、微孔質ポリオレフインシート物質およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 自発的に接着し、かつ、接着前と実質的に同じ気孔率を有する少なくとも2層の微孔質ポリオレフイン層から成ることを特徴とする多層、微孔質ポリオレフインシート物質。

(2) 前記の層が、同じ気孔率を有する請求項1のシート物質。

(3) 前記の層が、異なる気孔率を有する請求項1のシート物質。

(4) 前記の層が、同じポリオレフイン物質である請求項1のシート物質。

(5) 前記の層が、異なるポリオレフイン物質である請求項1のシート物質。

(6) 前記のポリオレフインが、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはそれらの組合せである請求項1のシート物質。

(7) 多層、微孔質ポリオレフインシート物質の製造方法であつて、

① ポリオレフインと、フレンドの溶融温度で該ポリマーと混和性であるが冷却すると相分離を起こす添加剤とを溶融混合し、該溶液から層を形成し、該層を非平衡相分離を起こす速度で、かつ温度まで冷却し、そして、該層を凝固するまで冷却することによって少なくとも2層の微孔質ポリオレフイン層を形成し：

② 前記のポリオレフインを脱脂させうる溶剤を使用して各層から前記の添加剤を抽出し、そして該溶剤を接触させるか、または該溶剤と該層を接触させ、そして該接觸層から前記の添加剤を抽出し；そして

③ 该接觸層を乾燥させて前記の溶剤を除去して該接觸層間を接着させる

諸工程から成ることを特徴とする前記の方法。

④ 前記のシート物質の延伸をさらに含む請求項7の方法。

3. 発明の詳細な説明

## 本発明の背景

## 本発明の分野

本発明は、微孔質フィルムの多層ラミネート、その製造方法およびこれらから製造された物品に関する。

## 背景情報

多孔質および微孔質ポリマー フィルムは当業界において周知である。所望の性質を有するこれらのフィルムの製造方法には、通常、フィルムの延伸が含まれ、この延伸工程によつてフィルムはさらにうすくなる。

微孔質フィルムには多数の用途があるが、この厚さのフィルムを得るには延伸前に押出機から厚い横断面を有する非生産的押出物を必要とする。これらのフィルムは、熱伝導、相分離および沈殿制限のために、生産的でない。うすいフィルムの所要のフィルム厚さの調をうるためにには相互にラミネートすればよい。

多孔質ポリマー物質の伝統的な接着は接着剤および(または)温度/圧力法のいずれかで行なわ

れる。結合剤または接着剤は、物質の細孔網目構造中にかなりの距離没ぼし、それによつて層を機械的に適当の位置に固定する。温度/圧力法には、カレンダー掛け、模様のあるニップルによる点接着、超音波溶接などが含まれる。これらの方は、一般に、界面における層の気孔率を変化させ、従つて、貼合せフィルムの内部気孔率および空隙容積に不利な影響を及ぼす。これらの方はまた、非ポリマーフィルム物質の包含、異物による汚染、非連続な中間層接着および不適切な層間接着の不利を有する。これらの境界層の妨害は、ラミネート全体に連続的、非接着および均一割合がしばしば所望されるような層状フィルムの利用度に影響を及ぼす。

U. S. P. No 4, 650, 730

(Lundquist 等)には、バツテリーセパレーターとして有用な多層シート物質であつて、各々が予め決められた長さ、幅および10ミル未満の厚さを有する微孔質シートの形態の少なくとも2層を有する多層シート物質が開示されている。この多

層シート生成物は、少なくとも1枚の第1シートを少なくとも1枚の第2シートで同時伸長によつて上を覆い、これらをニップローラー、カレンダーハンクなどに通するような慣用方法によつて形成される。あるいはまた、シート生成物は第2シートを通常はポリマーまたは可塑剤である第1組成物で被覆し、次いで可塑剤を除去することによつても形成できる。

U. S. P. No 4, 385, 093 および No 4, 478, 665 (Hubis) には、多成分、多孔質ポリテトラフルオロエチレン(PTFE) 物品が開示されている。液体潤滑剤を含有するPTFEの構成材料を緊密に接着させておき、乾燥させて潤滑剤を除去し、次いで1方向以上に延伸する。構成材料間の接着の緊密度は、接着用のアレスまたは1組のカレンダーロールの使用によるような圧縮力の適用によつて促進される。

PTFEは常温流れ性を示し、従つて、

PTFEのカレンダーハンクは、カレンダーハンクに接したシートの厚さを減少させるのみならず、

PTFEシートを冷間溶接する。この冷間溶接または常温流れはこの発明の接着を生ずる。

U. S. P. No 4, 187, 390 (Gore) および ICI Americas Inc. Technical Bulletin 「The Processing of PTFE Coagulated Dispersion Powders」 1~4頁には、圧縮または剪断力によるPTFEの形成が記載されている。

U. S. P. No 4, 247, 498 (Castro) には、比較的小さい寸法の細孔によつて接着されている気泡を有する比較的均質、三次元気泡構造を特徴とする微孔質ポリマーが開示されている。この微孔質ポリマーは、ポリマーおよび相溶性液体の混合物を加熱して、均質な溶液を形成し、該溶液が液-液相分離を開始するような非平衡熱力学条件下で冷却し、かつ、該冷却を該混合物が実質的に取扱強度に達するまで続けることによつて熱可塑性ポリマーから製造される。

U. S. P. No 4, 539, 256 (Shipman) には、熱可塑性ポリマーの多数のランダムに分散されて配置された等軸、不均一形状粒子であり、

相接熱可塑性粒子が熱可塑性ポリマーの複数のファイアリルによって接着されていることを特徴とする微孔質シート物質が開示されている。このシート物質は、結晶性熱可塑性ポリマーと該熱可塑性ポリマーとポリマーの溶融温度で混和性であるが、該ポリマーの結晶化温度またはそれ以下の温度に冷却すると相分離を起こす化合物とを溶融混合して該溶融ブレンドの付形物品を形成し、該付形物品をポリマーが結晶化する温度に冷却して熱可塑性ポリマーと前記の化合物間に相分離を起こさせることによって製造される。

U. S. P. No 4, 726, 989

(Hrozinski) には、結晶性熱可塑性ポリマーと、その後に熱可塑性ポリマーの結晶化を誘発しうる成核剤およびポリマーの溶融温度では熱可塑性ポリマーと混和性であるが該ポリマーの結晶化温度またはそれ以下の温度に冷却すると相分離を起こす化合物とを溶融混合し、該溶融ブレンドの付形物品を形成し、成核剤が熱可塑性ポリマーの結晶化を誘発し、熱可塑性ポリマーと前記の化合物間

に相分離を起こす温度に該付形物品を冷却させることによって製造される成核剤を配合した微孔質物質が開示されている。

#### 本発明の要約

本発明は、層が自発状に接着し、かつ、接着前と実質的に同じ気孔率を有する少なくとも2層の微孔質ポリオレフィン層から成る多層、微孔質シート物質に関するものである。この層は同じまたは異なる気孔率を有してもよく、該層は例えばポリエチレン、ポリプロピレンまたはそれらの混合物のような同じか異なるポリオレフィンでもよい。この層は同じ有効細孔寸法を有してもよく、または該層は異なる有効細孔寸法を有し、例えば物質全体にわたって勾配有効細孔を生成してもよい。

層ろくべきことに、外部から何等の物理的手段を必要とすることなく接着が行なわれる。従つて、ラミネートの中間層境界は破壊されず、ラミネートの各シートは次のシートの界面までその特性を保有している。

本発明の型の中間層接着の利点は、高い中間層

接着強さ、人工的接着により妨害されることのない個々の層の特性の保留および異なる性質の層を接着させることである。例えば、同様なシートのラミネートの気孔率および空隙容積は、接着させる前の個々のシートのと同じである。また、これらの特性はラミネートの各シートの特性を変化させることによって各種の要求通りに適合させることができるものである。

本発明は、

(a) ポリオレフィンと、ブレンドの溶融温度でポリマーと混和性であるが冷却すると相分離する添加剤とを溶融混合し、該溶融から層を形成し、該層を非平衡相分離を開始する温度および温度まで冷却し、そして冷却して該層を凝固させ；

(b) 前記のポリオレフィンを膨潤させうる溶剤を使用して各層から該添加剤を抽出し、溶剤膨潤層を接触させ、または該溶剤膨潤層を接触させ、かつ、該接触層から溶剤を抽出し、そして

(c) 該接触層を乾燥させて溶剤を除去し、該接触層を接着させる

諸工程から成る多層、微孔質ポリオレフィンシートの製造方法にも關する。

層ろくべきことに、本発明の微孔質ポリオレフィンシートの多層接着は、接着剤のような結合剤を使用することなく、カレンダー掛けのような外部圧縮力を使用することなくおよび熱を加えることなくラミネートが形成できる。ラミネートに外部から加えられたかく乱のすべては中間層境界に差ましくない影響を及ぼす。

これらの層は、所望により、添加剤の除去前または乾燥および接着後に延伸する。乾燥時に層間に形成された接着は、一般に、層内の結合性より強い。

#### 本発明の詳細な説明

本発明において有用な微孔質ポリオレフィン層は、液-液熱力学、非平衡相分離、または液-固熱力学、非平衡相分離のいずれかで形成される。液-液相分離が起つたとき、空隙を含む気泡は、繊維状、レース状または半連続的境界によつて包まれる。延伸すると気泡は延伸の方向に引伸ばさ

れる。延伸物品の気泡は、一般に、主軸：小軸のアスペクト比が1.0以上であり、主軸が一般に物品の表面と平行にならなつて伸びる橢円体形状である。液-固相分離が起つたとき、物質は、多数の間隔を置いてランダムに配置された不均一形状、等軸の熱可塑性ポリマー粒子、該物質全体網状粒子は互に分離しており、相互に連結し、熱可塑性ポリマーから成る複数のフィブリルによって相互に連結されている微小孔の網目構造を有する物質が得られる。フィブリルは延伸によって引伸ばされ、熱可塑性ポリマー粒子間に比較的大きい空間および増加された気孔率を付与する。液-液相分離は、例えばU.S.P. No 4,247,498 (Castro) に、および液-固相分離は、例えば、U.S.P. No 4,539,256 (Shipman) に記載されている。

本発明において有用なポリオレフィンには、好ましくはエチレンおよびプロピレンのポリマーのみならず1-オクテン、1-ブテン、1-メチル-4-ベンテン、ステレンなどのポリマーおよ

び重合して結晶性および非晶質セグメントを含むことができる2種以上のかのようなオレフィンのコポリマーおよびアイソタクチックポリプロピレンとアタクチックポリブレン、アイソタクチックポリスチレンおよびアタクチックポリスチレンの混合物のようなかようなポリマーの立体特定性物の混合物が含まれる。

ポリオレフィンと溶融混合できる添加剤は、ポリマーの溶融温度以上に加熱されたとき熱可塑性ポリマーと溶液を形成することができ、かつ、冷却するとポリマーから相分離する物質である。液体とポリマーとの相溶性は、ポリマーと液体とを加熱して透明均質な溶液を形成することによって測定できる。ポリマーと液体との溶液がすべての液体濃度で形成できなければ、その液体はポリマーと共に使用するのに不適当である。実際には、使用される液体には、室温では固体であるが、ポリマーの溶融温度では液体である化合物である。一般に、非極性ポリオレフィン用としては、同様な室温溶解度パラメーターを有する非極性有機溶

体が溶液濃度で一般に有用である。選択したポリマーがポリマー溶融温度で液体アレンド中に可溶性であり、かつ、形成された溶液が冷却すると相分離を形成する限りにおいて2種以上の液体混合物も使用できる。

脂肪族および芳香族族、脂肪族、芳香族および脂肪族アルコール、第一および第二アミン、芳香族およびエトキシル化アミン、ジアミン、エステル並びにジエステル、エーテル、ケトンおよび各種の炭化水素および複数環式化合物を含む各種の有機化合物が、相溶性液体として有用なことが見出されている。

選ばれるポリマーがポリプロピレンのときは、植物油のような脂肪族炭化水素、ジアリルフタレートのようなエーテル、ジベンジルエーテルのようなエーテルが相溶性液体として有用である。ポリマーが高密度ポリエチレンのときは、植物油のような脂肪族炭化水素またはメチルノニルケトンのような脂肪族ケトンまたはジオクチルフタレートのようなエーテルが相溶性液体として有用である。

低密度ポリエチレンと共に使用する相溶性液体には、デカン酸およびオレイン酸のような脂肪族族またはテルルアルコールのような第一アルコールが含まれる。

使用される液体-ポリマー系に対して予め決められた濃度範囲内から選ばれる実際のポリマー濃度は、機能上の配慮によって規定される。ポリマー濃度および分子量は、冷却すると形成する微小孔構造が次の加工工程における取扱いのために適切な強度を有するのに十分でなければならない。ポリマー濃度は、液体-ポリマー溶融溶液の粘度が物品の付形に使用される装置に対して好適であるような濃度でなければならない。相溶性液体中ににおけるポリマー濃度は、一般に、約10~80重量%であり、これは相溶性液体濃度の20~90重量%に相当する。

熱可塑性ポリマーと相溶性液体との相対量は、各系と共に変化する。一定の系内において使用することができるポリマー濃度は、第1回に示すようなポリマー液体系用の濃度-組成グラフを参照

にして決定できる。かようなグラフは、

Smolders, Van Aartsen および Stoenberg によって Kolloid - Z. U. Z. Polyscience, 243, 14 ~ 20 (1971) に示されているような公知の方法によつて容易に作製できる。

$\gamma$ から $\alpha$ までの曲線部分は、熱力学平衡液-液相分離を表わす。 $T_{ucst}$ は上部臨界溶解温度、すなわち、液-液相分離が起こるであろうその系の最高濃度を表わす。 $\vartheta_{ucst}$ は、臨界組成を表わす。本発明の微孔質ポリマーの形成のためには、特定の系に使用されるポリマー濃度は $\vartheta_{ucst}$ 以上でなければならない。ポリマー濃度がこれより低ければ、系の冷却に伴つて起こる相分離は不連続ポリマー相を有する連続液相を形成し、十分な一体性に欠ける構造になる。

$\alpha$ から $\beta$ までの曲線の部分は、平衡液-固相分離を表わす。あるいはまた、相溶性液体は熱可塑性ポリマーと相溶性液体系が全相成範囲にわたつて液-固相分離または液-液相分離を示すように選ぶことができる。系内における一定の冷却速度

造と呼ばれる。結晶性ポリマーを含む多数のポリマー系では、冷却速度が液-固相分離が得られるのに十分であるときは、得られる微孔質ポリマーは球殻状(spherulitic)微構造を有するであろう。かように、冷却速度および使用する液体-ポリマー系を変化させることによつて、液-液または液-固相分離法のいずれかにより異なる微孔質構造を得ることができる。

添加剤は層を接触させて接着させる前または後で溶剤抽出によつて形成した構造から除去され、溶剤が添加剤に代つてポリオレフィン物質の微孔中にに入る。シート接着の前に添加剤の溶剤との置換は、個々のシートが比較的うすいため添加剤の除去が容易かつ迅速であり、また、除去すべき比較的粘稠な添加剤も比較的容易に除去できる利点を有する。

ポリオレフィンシート物質から添加剤を抽出することができ、かつ、ポリオレフィンポリマーを膨脹させうる任意の溶剤が、本発明の方法における抽出用溶剤として使用できる。アルカン、ハロ

に並して、相溶性液体の結晶化温度-濃度曲線が決定でき、この曲線から一定の冷却速度で所望の微孔質構造を生成するであろうポリマーおよび液体の濃度を決定できる。結晶化曲線の決定は、半結晶性ポリマーを配合した系のための濃度-濃度相図を決定する別法である。

本発明の方針において、溶液の冷却速度は、相分離が熱力学平衡条件下で起らぬのに十分な冷却速度である限りにおいて広い範囲内で变化できる。多数の液体-ポリマー系において、液体-ポリマー溶液の冷却速度が低いが、液-液相分離を起こすには十分であるときは、液-液相分離は実質的に均一な寸法の多数の液体小滴の形成と実質的に同時に液-液相分離が起こる。冷却速度が小球を形成するような速度のときは、得られる微孔質ポリマーは気泡状微構造を有する。液体-ポリマー溶液の冷却速度が速いときは、溶液は尖点(Spinodal) 分解と呼ばれる同局変換が行なわれ、得られた微孔質ポリマーは連続気泡微構造を有するであろう。この微細微孔質構造はレース状構

造と呼ばれる。結晶性ポリマーを含む多数のポリマー系では、冷却速度が液-固相分離が得られるのに十分であるときは、得られる微孔質ポリマーは球殻状(spherulitic)微構造を有するであろう。かように、冷却速度および使用する液体-ポリマー系を変化させることによつて、液-液または液-固相分離法のいずれかにより異なる微孔質構造を得ることができる。

添加剤が溶剤抽出によつて除去され、結合すべき微孔質ポリオレフィンシートを接触させた後に、溶剤を蒸発させ、そしてシートを接触表面で互に接着させる。

形成されたシートは互に接触させる前に乾燥させてはならない。添加剤または抽出用溶剤のいずれかが、シートを互に接触させるまではシート中に残留せなければならぬ。

微孔質ポリオレフィン物質の製造に使用される添加剤は、ポリマーの非晶質領域中に吸着されることによつてポリマーを膨脹させる傾向がある。添加剤除去用に使用される溶剤は、溶剤が乾燥されるまでは同じ非晶質領域を翻轉または該領域中に吸着される。ポリマーは乾燥すると鎖分離する。本発明の接着工程の間、抽出用溶剤はポリマーシ

ートを離脱させ、そして、ポリマーシートが緊密に接触しているから、乾燥によって層間シートが縮み、ポリマーのコブ（node）の点と点との接觸を起こし、ここでポリマー表面間に吸着結合が出現するものと考えられている。吸着結合はこれらが接触している固体の表面に対する分子の極めてうすい層における接着である。

驚くべきことに、この接着が行なわれるのに外部からの物理的手段を加える必要がない。従つて、ラミネートの中間層境界は損傷を受けず、かつ、ラミネートの各シートは次のシートの界面までその特性を保留している。

本発明のこの種の中間層接着の利点は、高い中間層接着強さ、人工的接着によって妨害されない個々の層の特性の保留下および異なる性質の層を接着させることである。例えば、同様なシートのラミネートの気孔率および空隙容積は、接着前の個々のシートのそれらと同じである。またこれらの特性は、ラミネートの各シートの性質を変化させることによって各種の要求に適合するように製造

できる。

相溶性液体の除去および所望により、延伸後に得られた微孔質物質は例えれば液体溶剤溶液、溶媒分散液または固体のような各種の物質の添加によつて改質することができる。かような物質は多數の公知の方法に吸収させることができ、これらの物質は微孔質物の多孔質構造内に付着する。吸収された物質は、微孔質構造中に物理的に閉じ込められるかまたは微孔質構造のポリマー物質と化学的に反応する。吸収される物質の例には、医薬、香料、防腐防止剤、界面活性剤および殺虫剤が含まれる。熱可塑性ポリマーにはウレタンモノマーを吸収させることができる。これらはその場所で結合して液体不透性、蒸気透過性物質が得られる。

本発明の微孔質ラミネートシートは、テープ、ピンホールのない包装、バッテリーセパレーター、通用用包帯、およびフィルターのような広い範囲の用途に有用である。調節された多孔質複合体は、各物質が別個に調節された多孔質性を有する異種

の物質を一層に接着させることによって得られる。繊維な高多孔質シートを比較的強い低多孔質シート間に接着させて取扱い可能なフィルター物質を得ることができる。精孔寸法の勾配を利用する他のフィルター製品では比較的高い通過能力および比較的長いフィルター寿命が得られる。

本発明を次の実施例によつてさらに説明する。実施例において別記しない限りすべての部およびパーセントは重量で示す。実施例において、「Gurley Seconds」として報告する値は、

A S T M - D - 7 9 2 - 5 8 方法 A によるシート物質を 5 0 c c の空気が通過するのに要した秒で示した時間の測定値である。密度は A S T M - D - 7 9 2 - 6 6 の比重測定によつて測定した g / c c で示す値である。空隙容積は、次式により多孔質膜の測定密度および一定のポリマー密度に基づく：

$$\text{空隙容積} = 1 - \left[ \frac{\text{測定した 膜 密 度}}{\text{一定 ポリマー 密 度}} \right] \times 100 \%$$

#### 実施例 1

約 0.07 のメルトイントックスを有する高密度ポリエチレン (American Hoechst Company, Leominster, Massachusetts から商標名 G M 9 2 5 5 F 2 として入手できる) 約 2.6 重量 % および約 7.4 重量 % の鉛油 (Amoco Oil Company から商標名 AHOCO TH White Mineral Oil # 3 1 U S P Grade として入手できる) の組成物を使用し、U. S. P. No 4, 5 3 9, 2 5 6 に記載の液-液相分離方法を使用して厚さ 0.3 mm シートの物質を製造した。ポリエチレン/鉛油ブレンドを、0.05 cm のギャップがある 30.5 cm 流延ダイを通り 160 °C の溶融温度に維持されている 40 mm 二輪スクリュー押出機を使用し 32 °C に維持されている流延ホイール上に溶融押出した。この物質の 5 枚のシートを 1.1.1 トリクロロエタン中に浸漬し、鉛油を除去し、かつ、置換えた。溶剤層間シートを互の上に積重ね、そして、乾燥のため拘束フレーム上に取付け、この時点からシートはフレーム中において収縮および緊張はじめ、ここで層間に吸着接着が起つた。乾燥後合

体を82°Cで3×3×2倍延伸し、かつ、95°Cで1分間熱処理した。2倍延伸の前または後に多孔質物質の層を手によつて分離する実験では、各層が十分に接着し、分離できないことが証明された。5層微孔質ポリオレフィンシートは、50.4秒のGurley値、0.082g/ccの密度、91.4%の空隙容積および0.66mmの厚さを有した。

#### 実施例 2

0.8のメルトフローインデンツを有するポリプロピレン(Himont社、Wilmington、DelawareからPro-Fax<sup>TM</sup> 6723の商標名で入手できる)、約40重量%および約60重量%の基油から成る組成物を使用し、U.S.P. No 4,726,989に記載のように成核剤を配合して液-固相分離法を使用して厚さ0.1mmのシート物質を製造した。0.3重量%(ポリマー重量に基づいて)のジベンジリデンソルビトール成核剤(Hilliken Chemical社からMillad<sup>TM</sup> 3905の商標名で入手できる)を配合し、これを押出前にポリプロピ

レンペレット上に乾式散布した。ポリプロピレンノ基油アレンドを、0.05cmのギャップを有する30.5cm流延ダイを通して205°Cに維持されている40mmの2輪スクリュー押出機により49°Cに維持されている流延ホイール上に溶融押出した。この物質の2枚のシートを1.1.1-トリクロロエタン中に浸漬して基油を除去し、かつ、これを置換えた。溶剤複合シートを互に積重ねそして、乾燥のため拘束フレーム上に取付けた。シートが乾燥するに伴い、これらはフレーム中で収縮および緊張はじめ、ここで層間に吸着接着が起つた。乾燥複合体を95°Cで2.5×2.5に延伸した。手による多孔質物質の層を2倍延伸の前および後に引離す実験では、層は十分に接着しており引離すことができないことが証明された。この2層微孔質ポリプロピレンシート物質は、13.4秒のGurley値、0.193g/ccの密度、78.6%の空隙容積および0.10mmの厚さを有した。

第2図は本発明の実施例2によつて製造した2

層のポリプロピレン微孔質シートの界面境界域の顕微鏡写真である。顕微鏡写真の左半分は、1000×の倍率であり、左半分の一部(左半分内の小さい長方形で囲つて示す)はさらに10,000×に拡大し、顕微鏡写真の右半に微孔質シートの界面境界域のさらに詳細な横断面図として示した。顕微鏡写真右半分の下部右角に示したバー標尺(白の実線に続くニ空タツシユ)は長さを示す尺度標尺である。バー標尺の白実線部分は顕微鏡写真の左半分においては10μであり、右半分においては1μである。

第3図は左半分で1000×そして、右半分で10,000×の同じ分割スクリーン倍率での第2図の微孔質ラミネートの表面構造の顕微鏡写真である。

#### 実施例 3

約41重量%のポリプロピレン(PRO-FAX<sup>TM</sup> 6723)および約59重量%のN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)タローアミン(Armak Chemical社からArmostat<sup>TM</sup> 310の商標

名で入手できる)から成る組成物を使用し、U.S.P. No 4,247,498に記載のような液-液相分離方法を使用して0.17mm厚さのシート物質を製造した。ポリプロピレン/タローアミンアレンドを、15.2×0.0178cmのギャップの流延ダイを通して260°Cの溶融温度に維持されている1" Killion 押出機を使用し、60°Cに維持されている流延ホイール上に溶融押出した。この物質の2枚のシートを1.1.1-トリクロロエタン中に浸漬して、タローアミンを除去および置換えた。溶剤複合シートを相互に積重ね、乾燥用の拘束フレームに取付けた。シートの乾燥に伴い、これらはフレーム中において収縮かつ緊張し、ここで層間に吸着接着が起つた。乾燥複合体は、121°Cで2.0×2.0に2倍延伸した。2倍延伸の前および後で手によつて多孔質物質の層を引離す試みによつて、層は十分に接着し、かつ、分離できないことが証明された。2層微孔質ポリプロピレンシート物質は、44.2秒のGurley値、0.168g/ccの密度、

81. 6%の空隙容積および0.21mmの厚さを有した。

#### 実施例 4

実施例2のように製造したポリプロピレン／鉛油の単一シートおよび実施例1のように製造したポリプロピレン／鉛油の単一シート1.1.1-トリクロロエタン中に浸漬し、鉛油を除去し、かつ、置換えた。溶剤温潤シートを相互に積重ね、そして乾燥用に拘束フレーム中に取付けた。シートが乾燥するに伴い、これらはフレーム中において収縮、かつ、緊張し、ここで層間に接着を生じた。乾燥複合体を85°Cで2.5×2.5に2輪延伸した。2輪延伸の前および後で手により多孔質物質の層を引離す実験では層が十分に接着していることが証明された。2層の微孔質ポリプロピレン／ポリエチレン物質は、14.5秒のGurley値、0.158g/ccの密度、83%の空隙容積、および0.11mmの厚さを有した。

#### 実施例 5

第1シートが49重量%のポリエチレンおよび

51重量%の鉛油を含有し、第2シートが34重量%のポリエチレンおよび66重量%の鉛油を含有したのを除いて、実施例1の液-固相分離方法によつて2枚のポリエチレン／鉛油のシートを製造した。各シートの試料を個々に1.1.1-トリクロロエタン中に浸漬し、鉛油を除去および置換えた。各溶剤温潤シートを個々に拘束フレーム中に取付け、乾燥させ、かつ、88°Cで3×3に2輪延伸した。49重量%のポリエチレンおよび51重量%の鉛油を使用して製造したシートは、42.4秒のGurley値、0.253g/ccの密度、73.5%の空隙容積および0.05mmの厚さを有した。34重量%のポリエチレンおよび66重量%を使用して製造したシートは、20.4秒のGurley値、0.103g/ccの密度、89.2%の空隙容積および0.03mmの厚さを有した。

各シートの別の試料を1.1.1-トリクロロエタン中に浸漬して、鉛油を除去および置換えた。溶剤温潤シートを積重ね、乾燥のため拘束フレーム中に取付けた。シートが乾燥するのに伴い、こ

れらはフレーム中において収縮かつ、緊張しはじめた、ここで層間に吸着接着が生じた。乾燥複合体を88°Cで3×3に2輪延伸した。2輪延伸の前後で手によって多孔質物質の層を引離す実験では、層は十分に接着しており、かつ、分離できないことが証明された。2層ポリエチレン微孔質シートは、71.2秒のGurley値、0.176g/ccの密度、81.5%の空隙容積および0.08mmの厚さを有した。

#### 比較例 1

乾燥、未延伸ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の2枚のシートに加工助剤であるIsopar<sup>TM</sup>M(イソパラフィン石油炭化水素、EXXON CO.から入手できる)を吸収させ、次いで溶剤で抽出してIsopar<sup>TM</sup>Mを除去した。溶剤温潤シートを積重ね、かつ、拘束フレームに取付け乾燥させた。乾燥後に、層状PTFEシートをフレームから取外した。このシートは接着しておらず、フレームから取外した直後に離れて落ちた。

#### 比較例 2

82重量%のPTFEおよび18重量%のIsopar<sup>TM</sup>Mを含有する新しく加工したPTFEシート物質の2枚のシートを1.1.1-トリクロロエタンで溶剤洗浄し、Isopar<sup>TM</sup>Mを除去した。溶剤温潤シートを積重ね、拘束フレームに取付け、そして、乾燥させた。乾燥後に、層状PTFEシートをフレームから取外した。シートは接着しておらず、フレームから取外した直後に離れて落ちた。

当業者には本発明の範囲から逸脱することなく種々の変法および改良方法が明かになるであろう、そして、本発明は説明の目的で明細書に示した事項に拘束されない。

#### 4. 図面の簡単な説明

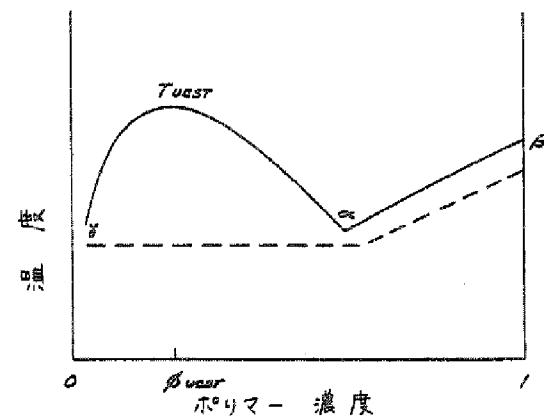
第1図は本発明の熱可塑性ポリマー／相溶性液体系の粘度-組成プロットである。

第2図は、本発明の実施例2の2層の微孔質ポリプロピレン層の界面境界域の横断面の顕微鏡写真である。

第3図は、本発明の実施例2の接着ポリプロピ

レン層の表面の顕微鏡写真である。

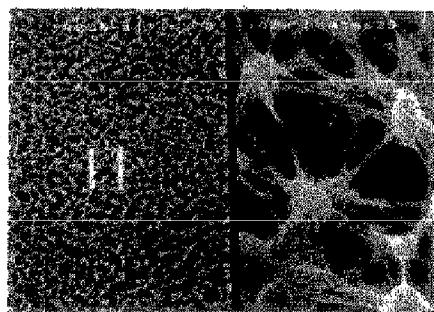
代理人 横 村 錠



第 1 図



第 2 図



第 3 図